Aus dem Chemischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität
Berlin.
Direktor: Professor Dr. H. Leuchs.

Über Enolbetaine

Auszug aus der Habilitationsschrift
eingereicht zur Erlangung der Würde eines
Dr. phil. habil. in der Abteilung für Chemie
an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin

vorgelegt von

Dr. Fritz Kröhnke
Assistent am Institut

Berlin 1937.

VERLAG RUDOLPH PFAU, BERLIN NW. 7, LUISENSTR. 21

N 112

Referent: Prof. Dr. H. Leuchs
Korreferent: Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seit den Arbeiten von Peter Grieß[1] kennt man die von A. Claus[2] sog. Phenolbetaine. Die ersten Enolbetaine,[3] hat E. Benary[4] dargestellt, doch boten diese Verbindungen kein besonderes Interesse und fielen der Vergessenheit anheim. Vor wenigen Jahren wurden aber gleichzeitig und unabhängig voneinander von zwei Seiten[5] die farbigen Enolbetaine aus Acalkylcyclammoniumsalzen aufgefunden, die bald darauf[6] in ihrer Konstitution als Enolbetaine sicher erkannt werden konnten. Sie erwiesen sich als sehr reaktionsfähig gegenüber zahlreichen Verbindungsklassen. Interesse verdienen sie außerdem wegen der mannigfachen Spaltungen, die diese Reaktionsprodukte aufweisen. Das neue Gebiet ist noch im Ausbau begriffen; über die bisherigen Resultate, die diese Verbindungsklasse bereits weitgehend kennzeichnen, berichtet die vorliegende Arbeit.

Läßt man Alkali auf die wässerige Lösung eines Acalkylcyclammoniumsalzes einwirken, so beobachtet man zweierlei: es tritt eine intensive gelbe bis rote Färbung auf und es wird der Acalkylrest rasch als Säure (-salz) abgespalten. In einem Einzelfall sind beide Beobachtungen bereits vor langem gemacht,[7] doch wurden sie in ihrer Allgemeingültigkeit erst kürzlich erkannt und zwar unabhängig von 3 Seiten.[8] Ihre eingehende Untersuchung kann jetzt als abgeschlossen gelten. Die naheliegende Vermutung, die farbigen

---

1. B. *15*, 246 und 647 (1880).

2. A. Claus u. H. Howitz. Journ. f. prakt. Chem. (2) *43*, 305 (1891).

3. Diese Bezeichnung findet sich zuerst bei F. Kröhnke. B *68*, 1177 1933).

4. B. *41*, 2400, 2410 (1908).

5. F. Kröhnke. B. *66*, 604 (1933). F. Krollpfeiffer u. A. Müller. B. *66*, 739 (1933).

6. F. Kröhnke. B. *68*, 1177—95 (1935).

7. E. Bamberger. B. *20*, 3340 (1880).

8. Fuson und Mitarbeiter. J. Amer. Soc. chem. *54*, 4701 (1932). F. Kröhnke. B. *66*, 604 (1933). F. Krollpfeiffer und Mitarbeiter. B. *66*, 739 (1933).

Verbindungen seien die Zwischenprodukte des Säureabbaus, hat sich nicht ohne weiteres bestätigt. Vielmehr ließ sich die Säurehydrolyse nach quantitativen Versuchen[9] in Parallele zu der der 1,3 Diketone und β-Ketonsäureester setzen. Die Vergleichbarkeit ergab sich vor allem daraus, daß Salze, in denen ein H-Atom der CH_2-Gruppe durch Alkylreste substituiert ist, bei allen genannten Verbindungsklassen besonders leicht, die durch Acylreste substituierten aber besonders schwer durch Alkali gespalten werden. Von dieser Feststellung aus ließ sich eine große Zahl von Beobachtungen der Literatur unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt verstehen. Bei Phenacylcyclammoniumsalzen ließ sich der Einfluß des Substituenten im Phenylkern auf die Geschwindigkeit der Spaltung qualitativ ermitteln, und es ließ sich allgemein zeigen, daß ortho-Substituenten sie erschweren oder verhindern. Das wichtigste Resultat dieser Untersuchung aber bildete der Befund, daß der Pyridiniumrest in seinem Einfluß auf eine benachbarte Methyl-, Methylen- oder Methingruppe weitgehend dem Carbonyl vergleichbar ist. Dies gilt keineswegs für Ammoniumreste allgemein, sondern hängt mit der N = C — Doppelverbindung im Pyridiniumrest zusammen. Zum Verständnis der Bildung und Eigenschaften der Enolbetaine ist diese Feststellung sehr wesentlich. Uebrigens läßt sich auf die Säurespaltung der Acalkylcyclamoniumsalze eine Methode zum Abbau von Methyl- und Methylen-Ketonen zu Säuren gründen,[10] die namentlich da mit Vorteil verwendbar ist, wo sonst im Molekül etwa durch Chromsäure angreifbare Gruppen vorhanden sind.[11] Daß die Enolbetaine nicht Zwischenprodukte des Säureabbaus sind, folgt aus der Beobachtung von v. Auwers,[12] daß in der Methylengruppe di-alkyl-substituierte Salze besonders leicht, nämlich schon durch heißes Pyridin gespalten werden, obgleich sie, wie man sieht, keine Enolbetaine mehr bilden können. Die Spaltung könnte vielmehr von der Ammoniumbase aus erfolgen, die die Elemente des Natriumhydroxyds unter „Aufrichtung" des Carbonyls anlagert.

---

9. F. Kröhnke und W. Heffe. B. *70*, 864 (1937).

10. F. Kröhnke. B. *66*, 604 (1933).

11. Vgl. z. B. R. D. Haworth und G. Sheldrick. J. chem. Soc. London *1934*, 864.

12. (Mit E. Lämmerhirt.) B. *47*, 2335 (1914). B. *53*, 433 (1920).

Zuerst war es Krollpfeiffer und Müller gelungen, ein farbiges Alkaliprodukt in kristallisierter Form zu isolieren; es erwies sich formal als Ammoniumbase minus ein Molekül Wasser („Anhydrobase"). Unabhängig von dieser Untersuchung konnten kurze Zeit später[6] zahlreiche solche kristallisierte Basen, auch aus Picolinium-, Chinolium- und Isochinoliniumsalzen, sowie solche mit substituierter Methylengruppe beschrieben werden, bei deren Darstellung sich Zusatz von Alkalikarbonat statt Alkalilauge vorteilhaft erwies, da dadurch die Säurespaltung stark hintangehalten wird.

Der Konstitutionsbeweis für die farbigen Alkaliprodukte ergab sich aus ihrer Analyse und ihren Eigenschaften: es mußte unter Beteiligung der Carbonylgruppe Betainbildung eingetreten sein. Später[13] wurde auf Grund von gewissen Beobachtungen und von theoretischen Ueberlegungen, sowie wegen der Vergleichbarkeit mit anderen Verbindungsklassen die Möglichkeit diskutiert, daß auch C-Betaine in stofflichem oder Mesomerie[14]-Gleichgewicht mit der Enolbetainform stehen könnten.

Indessen werden die charakteristischen Reaktionen der Enolbetaine[15] nicht durch die C-Betainform bestimmt. Wohl aber kann es sein, daß die Farbe der Enolbetaine durch das Vorhandensein von Mesomerie mitbedingt ist. Die Ursache ihrer Farbigkeit dürfte entsprechend den neuen Vorstellungen von Dilthey und Wizinger[16] in dem Zusammenwirken von koordinativer Ungesättigtheit der die Ladung tragenden Atome mit einem System konjugierter Doppelbindungen, von denen eine polarisiert ist, zu erblicken sein, genau wie bei gewissen Stilbenen, die farbig sind, wenn der eine Benzolkern Auxochrome, der andere Antiauxochrome trägt.[17] Danach ist also die N = C-Doppelbindung für die Farbigkeit wesent-

---

13. F. Kröhnke und E. Börner. B. *69*, 2006.

14. F. Arndt und B. Eistert. B. *69*, 2392 (1936).

15. Da Mißverständnisse vorgekommen sind, sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die im Text gebrauchte Bezeichnung „Enolbetaine" sich, wo nichts anderes vermerkt ist, einstweilen allein auf die in Rede stehenden Methin-Enolbetaine der Pyridiniumreihe bezieht.

16. Vgl. dazu R. Wizinger. Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933, u. zw. S. 46.

17. P. Pfeiffer. A. *412*, 271 (1917).

lich;[18] sie bewirkt auch die leichte Bildung der Enolbetaine, da sie die Herausbildung konjugierter Doppelbindungen bewirkt.

Das Vorliegen einer Doppelbindung in den Enolbetainen wird bestätigt durch die Auffindung eines Isomeriefalles, für dessen Erklärung wohl nur cis-trans-Isomerie in Betracht kommt: es gelingt, 2 isomere (2-Nitro-3,4-dichlorphenacyl)-pyridinium-enolbetaine zu erhalten. Bei tiefer Temperatur mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung erhält man orangerote Blättchen, die getrocknet haltbar sind, feucht aber rasch in citronengelbe Nadeln übergehen, denen die gleiche Formel zukommt; beide enthalten kein Kristallwasser.

Bereits die erste Untersuchung, die ausschließlich der neuen Klasse der Enolbetaine gewidmet war, erwies, daß sie sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Das zeigt sich schon darin, daß die isolierten Basen, namentlich die einfacheren, sich beim Aufbewahren mehr oder weniger rasch unter Dunkelfärbung, Verharzung und Geruch nach Pyridin zersetzen; einige lassen sich unverändert aufbewahren, so die aus Isochinoliniumsalzen. Aus manchen Phenacylpyridiniumsalzen fällt Kaliumkarbonat nicht die einfachen Enolbetaine, sondern etwas ungewöhnlich zusammengesetzte Molekülverbindungen aus 1 Mol. Bromid + 3 Mol. Enolbetain + Kristallwasser.

Die Neigung, Molekülverbindungen zu bilden, die schon bei den Phenacyl-salzen hervortritt — sie werden durch Nitroprussidnatrium und Kaliumferrocyanid gefällt — ist auch bei den Enolbetainen vorhanden. Sie wurden deshalb mit Verbindungen zusammengebracht, die über starke Partialvalenzkräfte verfügen. In der Tat erhält man sowohl mit Chloranil (und anderen Chinonen) als auch mit Pikrylchlorid beim Schütteln mit Chloroform eine tiefgrüne bezw. tiefviolette Farbe, die den empfindlichsten Nachweis von Methinenolbetainen der Pyridiniumreihe — bis 1:200 000 — erlaubt. Diesen Farbreaktionen kommt erheblicher diagnostischer Wert zu. Bei der quantitativen, vergleichenden Verfolgung der „Säurespaltung" und bei der Einwirkung von Aldehyden, Nitrosoverbindungen, Benzoldiazoniumsalzen usw., zeigte sie uns an, ob und wie rasch Reaktion eingetreten war. Besonders die mit Pikrylchlorid ent-

---

18. Nachschrift: Durch die Darstellung von Enolbetainen ohne Pyridinring, also ohne N-C-Doppelbindung ,ist dies inzwischen bestätigt worden: diese sind nämlich farblos; (mit W. Heffe B. *70*, 1720 (1937).

stehenden Verbindungen ließen sich leicht in kristallisiertem Zustand isolieren. Ihre Analyse erwies, daß sie aus den Komponenten im Verhältnis 1 : 1 unter Austritt von 1 Mol. HCl entstanden sind, nach einem Schema, daß wir auch weiterhin für die wichtigsten Reaktionen der Methin-enolbetaine antreffen werden.[19]

Bei dieser Gelegenheit wurde gefunden, daß Pikrylchlorid auch mit Chinaldinjodalkylaten, Verbindungen also, die in alkalischem Medium ebenfalls Wasserstoff an einer Doppelbindung tragen, mit blauer Farbe reagiert. Aehnliche Umsetzungen hat kurze Zeit später F. H. Rowe[20] ausgeführt, sowie M. Coenen,[21] der die Konstitution der blauen Verbindung im Rahmen einer anders gerichteten Untersuchung beweisen konnte. Wir fanden, daß reaktionsfähige Aethylene sich auch mit Chloranil und anderen Chinonen umsetzen lassen, ebenso mit Di- und Trinitrobenzaldehyd, sowie Trinitrobenzol; in allen diesen Fällen entstehen tieffarbige Verbindungen.

Außer mit p-Chinonen und aromatischen Polynitroverbindungen reagiern Methinenolbetaine auch mit Substanzen, die lockere Halogenatome enthalten, wie Chlorpikrin, Bromoform, Jodoform, Heptachlorpropan und Triphenylchlormethan, insbesondere auch mit Halogenketonen mit der Gruppe

$$—CO—C(Hlg)<^{R}_{R'},$$

falls mindestens einer der Reste R oder R' elektronegativ ist, z. B. Desylbromid, ω-Dibrom-acetophenon, Dibenzoylbrommethan und Bromal. Auch freies Jod (1 Atom pro Mol) reagiert unter Grünfärbung. Diese Reaktionen sind in ihrem Wesen noch nicht untersucht, doch ist es nach dem Vorausgehenden kaum zweifelhaft, daß es sich teils um Molekülverbindungen nach Art der (in einem Fall isolierten und analysierten) mit Trinitrobenzol handelt, teils aber um Substitution des Methin-H-Atoms. Ist dieses bereits substituiert, wie im ω-Methylphenacylpyridiniumbromid, bezw. -enol-

---

19. Nachschrift: Das Gleiche trifft, wie inzwischen mit H. Schmeiß festgestellt wurde, auch für die Umsetzung mit Chloranil zu. Bei den nicht halogenhaltigen Chinonen wird statt HCl ein Molekül Wasserstoff abgespalten, der von einem 2. Molekül Chinon aufgenommen wird. In der gleichen Weise erklären sich auch die Farbreaktionen, die W. Kesting, B. *62*, 1422 (1929) zwischen Chinonen und Verbindungen mit beweglichen Methylengruppen aufgefunden hat.

20. J. chem. Soc. London *1936*. 1708.

21. Diss. L. M. Coenen. Bonn *1935*.

betain, so beobachtet man keinerlei Farbreaktion mit irgend einem der genannten Reagentien.

Höchst interessant und für die Enolbetaine der in Rede stehenden Art charakteristisch sind ihre Umsetzungen mit aromatischen Nitrosoverbindungen.[22] Bekanntlich reagieren diese mit reaktionsfähigen Methylengruppen unter Bildung von Azomethinen:[23]

$$> CH_2 + ONR = > C = NR + H_2O$$

Dagegen kennt man nur wenige Reaktionen von Nitrosoverbindungen mit reaktiven Methingruppen, wie sie ja in den Methin-enolbetainen vorliegen. Zu erwähnen sind Untersuchungen von F. Barrow und seinen Schülern,[24] wonach Phenylchloracetonitril damit Nitrone gibt:

$$R.C<\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix} H + ON.R' \longrightarrow R.C \quad CN = N(:O)R'$$

Mit den Methin-enolbetainen reagieren aromatische Nitrosoverbindungen in alkoholischer Lösung schon unter 0° momentan; dabei wird der Cyclammoniumrest als tertiäre Base abgespalten und auf Wasserzusatz fallen schön kristallisierte, gelbe oder rote Verbindungen aus. Sie erweisen sich als Nitrone, denn sie lassen sich auch aus α-Ketoaldehyden und Phenyldroxylaminen durch kurzes Stehenlassen in Chloroform synthetisieren. Die α-Keto-aldonitrone stellen eine neue Verbindungsklasse von bemerkenswerten Eigenschaften dar. Ihre Spaltung durch Mineralsäuren, die sehr leicht nach der Gleichung:

$$R.C(:O)—CH = N(:O)R' = R.CO.CHO + HOHNR'$$

zu α-Ketoaldehyden und Hydroxylaminen führt, erfolgt unter so milden Bedingungen und so vollständig, daß sie sich zur Darstellung von α-Ketoaldehyden verwenden läßt, von denen einige auf diesem Wege zum ersten Male erhalten wurden. Zwischenprodukte dieser Spaltung sind Hydrate der Ketonitrone mit chemisch gebundenem Wasser, die ebenfalls isoliert werden konnten. Vorläufige Versuche haben gezeigt, daß sich auch solche Enolbetaine mit Nitrosoverbindungen umsetzen lassen, in denen das typische H-Atom substituiert ist.

Die große Reaktionsfähigkeit der Methin-enolbetaine gegenüber aromatischen Nitrosoverbindungen legte Versuche nahe mit

---

22. F. Kröhnke und E. Börner. B. *69*, 2006 (1936).

23. F. Sachs und Mitarbeiter. B. *32*, 2341 (1899) und folgende Arbeiten bis 1907.

24. J. chem. Loc. London. *119*, 212 (1921); *121*, 1713 (1922); *1934*, 7222.

dem wichtigsten Reagens auf reaktive H-Atome, mit Phenyl-diazoniumsalzen.[25] In der Tat wirken letztere in alkoholischer Lösung leicht ein: man erhält braunrote, neutrale Stoffe, die ihrer Formel und ihren Eigenschaften nach Betaine sind:

$$R.\overset{-}{C}(O):CH.\overset{+}{N}:C_5H_5 + Br.N_2C_6H_5 = R.C(\overline{O}):C(N:NC_6H_5).\overset{+}{N}.C_5H_5 + HBr$$

Ihre auffallendste Eigenschaft ist die Abspaltung von Pyridin, die sowohl thermisch als auch beim Behandeln mit schwach alkalischen Mitteln erfolgt. Es scheint, daß sich dabei je zwei der verbleibenden Reste eines Moleküls zu einem Tetrazin zusammenfügen. Mit Mineralsäuren liefern die braunen Betaine gelbe Salze, die man zwanglos als Phenylhydrazone auffassen kann, zumal sie auch direkt aus den Kuppelungskomponenten erhalten werden, wenn man Calcium-bikarbonat hinzusetzt, das mit Phenacylsalzen allein keine, die Enolbetainbildung anzeigende Gelbfärbung gibt. Bei dem erstgenannten Versuch ist es sicher, daß die Methingruppe reagiert hat; bei dem mit Calciumbikarbonat aber, sowie auch anderen, bei denen Natriumacetat hinzugegeben wurde, bleibt es unentschieden, ob die Methin- oder die Methylengruppe oder beide reagiert haben. Wegen der vor kurzem erfolgten Veröffentlichung von Krollpfeiffer und Braun[26] wurden diese Versuche aber nicht weiter verfolgt.

Nach der Methode von Zerewitinoff auf reaktionsfähige H-Atome finden wir (in Anisol) bei den Methinenolbetainen die einem reaktiven H-Atom entsprechende Menge Methan; bei einem reaktionsträgen Isochinolinbetain nur $^2/_3$ der Theorie.

Aeußerst glatt reagieren die Enolbetaine auch mit Phenylisocyanat [25] in Chloroform. Da bei diesem Reagens Anlagerungen an eine C = C-Doppelbindung nicht bekannt sind, scheint es sicher, daß hier wie auch in allen anderen Fällen das reaktionsfähige H-Atom an das Isocyanat abgegeben wird, obgleich man sonst keine Umsetzungen kennt, bei denen ein an einer C = C-Doppelbindung stehendes H-Atom — und noch dazu so leicht — reagiert. Die entstehenden Verbindungen sind als durch den Anilinoformylrest substituierte Enolbetaine aufzufassen.

---

25. F. Kröhnke und H. Kübler. B. 70, 538 (1937).
26. B. 70, 89 (1937).

$C_6N_5NH \cdot CO\,CH_2 \cdot N(C_5H_5)\,Br$ (I)

Mit Mineralsäuren bilden sie sauer reagierende, farblose Salze, die beim Erhitzen mit Wasser, schneller mit n-Säuren, den Rest R . CO- abspalten und in Anilinoformyl-methyl-pyridiniumsalze (I) übergehen.

Ein gleiche Spaltung — begleitet von Nebenreaktionen — tritt bereits beim längeren Kochen des Betains mit Alkohol ein, sowie auch beim Erwärmen mit n-Laugen, doch wird in letzterem Fall gleichzeitig die Anilinoformylgruppe verseift. Der Konstitutionsbeweis der Reaktionsprodukte mit Phenylisocyanat ergibt sich aus diesen Spaltungen, denn das Anilinoformyl-methyl-pyridiniumbromid ließ sich in einfacher Weise synthetisieren: Bromacetylbromid wurde mit Anilin zu ω-Bromacetanilid umgesetzt, das durch einstündiges Kochen in Alkohol mit Pyridin quantitativ die Verbindung (I) lieferte, denn Schmelz- und Misch-schmelzpunkt der durch Synthese und der durch Abbau gewonnenen Verbindung waren identisch.

Bemerkenswert ist noch die Verbindung aus 2,4,6-Trimethylphenacyl-pyridiniumbromid und Isocyanat wegen ihrer merklich langsameren Bildungsgeschwindigkeit und weil hier keine Abspaltung von Trimethylbenzoesäure erfolgt. Nachdem zuerst Fuson und Mitarbeiter[27] festgestellt hatten, daß das genannte Pyridiniumsalz keine Säurespaltung erleidet, was wir selbst für sehr energische Bedingungen bestätigen können, haben wir öfter feststellen können, daß sonst sehr glatt verlaufende Reaktionen hier nur schwierig oder gar nicht sich vollziehen. Das gilt selbst für das so aggressive Nitrosobenzol, durch dessen Einwirkung in der Wärme wir aber doch schließlich in der oben beschriebenen Weise das Trimethyl-phenylglyoxal erhalten konnten. Wir fanden, daß dieser Ketoaldehyd kein Osazon gibt, jedenfalls infolge sterischer Hinderung, die bereits Fuson als Ursache anderer Reaktionsbehinderungen annimmt. Diese Feststellungen werden weiter unten noch ergänzt.

Alle neuen Anilinoformylverbindungen weisen sich durch ihre Eigenschaften als wahre Betaine aus, denn sie sind recht beständig und zeigen hohen Schmelzpunkt.

Erwartungsgemäß reagiert das Phenylsenföl dem Phenylisocyanat analog und zwar kaum minder leicht. Das in quantitativer

27. Fuson und Mitarbeiter. J. Amer. chem. Soc. *54*, 4407 (1932).

Ausbeute entstehende, dunkelgelbe Produkt mit Phenacyl-pyridiniumbromid ist recht schwer löslich in allen Mitteln; es gibt farblose Salze von saurer Reaktion. Die Säurespaltung führt wieder zu Benzoësäure und dem schön kristallisierenden, bisher nicht bekannten Thiocarbanilidomethylpyridiumperchlorat.

Der oben geschilderten Umsetzung der Methin-enolbetaine mit Pikrylchlorid schließen sich eng jene mit Säureanhydriden und Säurechloriden an. Erstere hat zur Erkennung der Konstitution der neuen Betaine wesentlich beigetragen. Die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Phenacyl-pyridinium-enolbetain führte zu hellgelben, sehr beständigen Substanzen, die der Analyse und ihrem ganzen Verhalten nach Betaine sein mußten. Es gelang in einfacher Weise, ihre Konstitution und damit die der Enolbetaine aufzuklären, denn die gleiche Verbindung ließ sich aus Dibenzoylbrommethan und Pyridin in Benzol bei 36° neben Pyridinhydrobromid erhalten.

Damit war also dargetan, daß das Säureanhydrid keine O-Benzoylverbindung gebildet hatte, wie man sehr wohl hätte erwarten können, sondern daß das H-Atom der Methingruppe reagiert haben mußte. Auch die Betain aus α-Picolinium und Isochinoliniumsalzen ließen sich mit Säureanhydriden umsetzen, dagegen führte die mit Chinoliniumverbindungen nicht zu faßbaren Kristallisaten. Hier gelang es auf dem zweiten geschilderten Wege, nämlich aus Dibenzoylbrommethan und Chinolin in Benzol bei 36°, die gewünschte Verbindung zu erhalten. Sie ist orange, also wie bei den entsprechenden Enolbetainen, tiefer farbig. Man beobachtet immer wieder, daß gerade die Verbindungen des Chinoliniums häufig komplizierte Verhältnisse darbieten. So sind namentlich die einfacheren Enolbetaine dieser Reihe sehr unbeständig und gehen beim Versuch ihrer Isolierung in amorphe, braune Produkte über, die ärmer an Kohlenstoff und daher vielleicht durch Sauerstoffaufnahme entstanden sind. Auch ist daran zu erinnern, daß die „Chloranilreaktion" der Chinoliniumsalze durch ihre blaue, meist sehr unbeständige Farbe auffällt, während die aller andern grün ist. Es ist trotz vieler Versuche auch nicht gelungen, etwa Phenacylchinoliniumbromid mit Aldehyden zu Chinoliniumäthanolen umzusetzen. Bemerkenswert ist besonders, daß die Umsetzung des Allychinoliniumbromids mit Chlorbenzaldehyden sicher zu anders konstituierten Verbindungen führt als die in der Pyridin- und Isochinolin-

reihe; man erhält gelbrote, noch nicht näher untersuchte Verbindungen, die unter Ringöffnung entstanden zu sein scheinen. Wir haben stets feststellen können, daß das Isochinolin in seinen Verbindungen dem Pyridin näher steht als das Chinolin.

Die glatte Reaktion mit Säureanhydriden ließ solche mit Säurehalogeniden voraussehen. In der Tat reagieren sie mit Enolbetainen momentan. Es wird dabei Halogenwasserstoffsäure gebildet, die mit einem weiteren Mol. Betain das Phenacylsalz ergibt, das nun für die weitere Reaktion ausscheidet, es sei denn, daß es die Natur des angewandten Säurechlorids erlaubt, gleichzeitig mit Kaliumkarbonat zu schütteln, das dann seinerseits die Mineralsäure aufnimmt. So erhält man aus Phenacylpyridiniumbromid in wäßriger Lösung durch Schütteln mit 2,2 Mol. Kaliumkarbonat und Benzoylchlorid in Chloroform das C-Benzoyl-enolbetain.

Beim Phthaloylchlorid reagieren b e i d e Säurereste. Mit Hilfe der Säurechloride lassen sich auch aliphatische und gemischt aliphatisch-aromatische Reste einführen. Erwähnt seien die Verbindungen aus Phenylacetylchlorid, Zimtsäurechlorid und Palmitoylchlorid.

Alle diese Verbindungen sind gelb, bilden aus Wasser gewöhnlich Dihydrate und schmelzen hoch. Mit einem Mol. Säure bilden die Betaine stark sauer reagierende, farblose Salze, die sich mit Kaliumkarbonat leicht in die Betaine zurückverwandeln lassen. Es hat sich gezeigt, daß die (Diacylmethyl)-enolbetaine gegen Alkali wesentlich beständiger sind als die Methin-enolbetaine. Auch heiße Alkalikarbonatlösung verändert sie höchstens sehr langsam, und von kochender n-Natronlauge werden sie nur mäßig rasch hydrolysiert. Man erhält dabei, wie vorauszusehen, Methylpyridiniumsalz und 2 Mol. Säure und kein Zwischenprodukt. Denn wenn unter diesen Bedingungen erst einmal ein Säurerest abgespalten ist, muß das verbleibende Phenacylpyridiniumsalz unmeßbar rasch hydrolysiert werden. Anders ist das Verhältnis gegen Säuren. Während Acalkylcyclammoniumsalze auch durch stundenlanges Kochen mit starken Säuren nicht verändert werden, tritt bei den (Diacylmethyl)-pyridiniumsalzen schon mit n-Säuren in der Hitze rasch Hydrolyse ein zu einem Mol. Säure und Acalkylcyclammoniumsalz. Sind die beiden Acylreste verschieden, so wird entsprechend

der Claisenschen Regel der stärker saure Rest leichter abgespalten.[28]

Die leichte Bildung von Enolbetainen bei der Einwirkung von Alkalikarbonat auf Acalkyl-cyclammoniumsalze brachte das Problem mit sich, durch allmähliche Veränderung der Konstitution der Ausgangsstoffe die Existenzbedingungen für Enolbetaine festzustellen. Der Erkenntnis von P. Pfeiffer[29] entsprechend, wonach die Bildungsmöglichkeit von Betainen weitgehend unabhängig von der gegenseitigen Lage und Entfernung der polaren Gruppen sind, könnten allgemein aus Verbindungen mit

$$-CO-(CH_2)n-N\,(\text{cycl. Rest})\,X$$

Enolbetaine entstehen, vorausgesetzt, daß die dem Carbonyl benachbarte CH_2-Gruppe dazu genügend bewegliche H-Atome besitzt. Versuche an Verbindungen mit $n = 2$ führten aber zur Abspaltung von Pyridin unter Bildung von Vinylphenylketon. Ersetzung des cyclischen Restes durch $N(Alk)_3$ oder durch den Piperidinrest führte zu Verbindungen, deren CH_2-Gruppe wenig reaktionsfreudig und — jedenfalls in Zusammenhang damit — auch nicht zur Enolbetainbildung in feststellbarem Ausmaß befähigt war.[30]

Erfolgreich waren Versuche, die Carbonylgruppe der Acalkylcyclammoiumsalze durch Carbäthoxygruppen zu ersetzen.[31] Das Sals aus Brommalonester und Pyridin, das als Perchlorat schön kristallisiert, gibt mit Kaliumkarbonatlösung eine neutrale, gelbe

---

28. Nachschrift: Inzwischen wurde festgestellt, daß Diacylmethyl-pyridinium-enolbetaine noch mit einem weiteren Molekül Säurechlorid reagieren können, und zwar nimmt der Stickstoff das Chlor, das die negative Ladung tragende O-Atom den Acylrest auf. Man erhält gelbe (als Hydrate farblose) Salze, die mit verdünnten Alkalien sofort die Diacylmethylpyridinium-enolbetaine zurückbilden (mit W. Heffe). *B.* 70, 1720 (1937).

29. B. 55, 1763 (1922).

30. Inzwischen wurden mit W. Heffe (B. 70, 1720 (1937) Enolbetaine ohne Pyridinring erhalten, nämlich aus Phenacyldimethylphenylammoniumsalzen. In Uebereinstimmung mit der oben vorgebrachten Theorie über die Farbe der Methin-enolbetaine sind sie farblos. Ihre Methingruppe ist viel weniger reaktionsfähig, so daß die Farbreaktionen mit Chloranil und Pikrylchlorid ausbleiben und mit Benzoylchlorid O-Acylderivate entstehen. Es geht daraus wieder hervor, daß die Pyridinium-enolbetaine die Reaktionsfähigkeit ihrer Methingruppe der N=C-Doppelbindung des Pyridins verdanken.

31. F. Kröhnke. B. 70, 543 (1937).

Verbindung, die in Chloroform geht und daraus mit Petroläther in Nadeln erhalten wird. Sie enthält noch die beiden Carbäthoxy-gruppen (Aethoxyl-bestimmung und Rückverwandlung in das Salz), und ihre Eigenschaften, ihre Analysenzahlen und die oben bei der Aufstellung der Enolbetainformel beigebrachten Gründe weisen ihr die Formel eines Enolbetains zu.

Ein entsprechendes Betain von gelbroter Farbe erhält man aus Brommalonester und Isochinolin; das — nicht isolierte — Chinolinium-betain ist in Lösung schön blaustichig rot. Die Farben stimmen also genau mit denen der Enolbetaine aus Acalkylcyclammoniumsalzen überein, die auch hier gelb, orange und rot sind. Da es sich aber hier nicht um Methin-enolbetaine handelt, zeigen sie nicht deren Reaktionsfähigkeit, insbesondere nicht die Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil. Als wahre Betaine zeigen sie hohen Schmelzpunkt und große Beständigkeit. Dies erweist, daß auch jene Veränderungen, die die meisten Methinenolbetaine, namentlich der Pyridinreihe, beim Liegen an der Luft unter Freiwerden von Pyridin erleiden, am H-Atom der Methingruppe eingreifen.

Diese neuen Betaine sind übrigens die ersten Vertreter von Ester-enolaten der Malonsäure, in denen die Enolgruppe nicht an Metall als Kation fixiert ist.[32] —

Die vorliegende Untersuchung über die Eigenschaften der Enolbetaine hat gezeigt, daß diese neue Klasse von Verbindungen durch hohe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Es gelingt mit ihrer Hilfe, eine große Zahl sonst nicht oder schwer zugänglicher Verbindungsklassen zu erhalten (Ketoaldehyde, Pyridiniumäthanole, Ketonitrone, Acyl-diphenylmethane,[33] Tetrazine); außerdem bieten die Untersuchungen an ihnen auch viele theoretisch reizvolle Probleme.

---

32. Kürzlich wurde ein weiterer neuer Betaintypus entdeckt: die farbigen Isonitroso-betaine (mit H. Kübler, B. 70 (1937). Läßt man auf Phenacylcyclammoniumsalze Amylnitrit einwirken, und zwar am besten in Eisessig, (F. Kröhnke, Unveröffentlichte Versuche), so erhält man die entsprechenden Isonitrosoverbindungen, die mit Alkali die Betaine geben:

$R \cdot CO \cdot C(:NOH)$. IV: × $R \cdot CO \cdot C(:NO-)$. N: +.

Die aus Pyridiniumsalzen sind gelb, die aus Isochinolin-Verbindungen orange, die auf dem Isonitrosophenacyl-chinoliniumbromid rot.

33. F. Kröhnke. Unveröffentlichte Versuche.